

MODIFIER FOR POLYOLEFINIC RESIN

Patent number: JP60233131
Publication date: 1985-11-19
Inventor: TSUDA TAKASHI; KOJIMA SHIROU; YASUDA YASUTAROU; AZUMA TAKASHIROU
Applicant: TOA GOSEI CHEM IND; MITSUI TOATSU CHEMICALS
Classification:
- international: C08L101/00; C08G81/00; C08G81/02; C08L1/00; C08L7/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L23/02; C08L27/00; C08L33/00; C08L33/02; C08L51/00; C08L51/02; C08L67/00; C08L77/00; C08L87/00; C08L101/00; C08G81/00; C08L1/00; C08L7/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L27/00; C08L33/00; C08L51/00; C08L67/00; C08L77/00; C08L87/00; (IPC1-7): C08G81/02; C08L23/02; C08L87/00
- european:
Application number: JP19840088439 19840504
Priority number(s): JP19840088439 19840504

Report a data error here

Abstract of JP60233131

PURPOSE:A modifier for improving easily water repellency, oil repellency, hydrophilic nature, antistatic properties at the interfaces between materials of polyolefinic resin or on the surface of them, consisting of a graft copolymer of a specific maleic anhydride modified polyolefinic resin and a reactive polymer.

CONSTITUTION:A maleic anhydride-modified polyolefinic resin containing 2- 20wt%, preferably 4- 15wt% maleic anhydride unit is reacted with a polymer containing the maleic anhydride unit and a reactive functional group, to give a graft copolymer. Polypropylene is preferable as the polyolefin. A prepolymer containing a hydroxyl or amino group at an end (preferably at one end), having 500-20,000, preferably 1,000-15,000 number-average molecular weight is used as the polymer containing the reactive functional group. A weight ratio of the polyolefinic resin/the prepolymer is 95/5-5/95, preferably 80/20-20/80.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-233131

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)11月19日
 C 08 G 81/02 7342-4J
 C 08 L 23/02 6609-4J
 //(C 08 L 23/02 6609-4J
 87:00) 7445-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 ポリオレフィン系樹脂用改質剤

⑯ 特 願 昭59-88439

⑰ 出 願 昭59(1984)5月4日

⑱ 発 明 者 津 田 隆 名古屋市港区船見町1-1 東亜合成化学工業株式会社研究所内
 ⑱ 発 明 者 児 島 史 郎 名古屋市港区船見町1-1 東亜合成化学工業株式会社研究所内
 ⑱ 発 明 者 安 田 保 太 郎 名古屋市港区船見町1-1 東亜合成化学工業株式会社研究所内
 ⑱ 発 明 者 東 貴 四 郎 名古屋市港区船見町1-1 東亜合成化学工業株式会社研究所内
 ⑲ 出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
 ⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィン系樹脂用改質剤

2. 特許請求の範囲

1. 無水マレイン酸単位を2〜20重量%含有する無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂に、該無水マレイン酸単位と反応性の官能基を有する重合体を反応させて得られるグラフト共重合体からなるポリオレフィン系樹脂用改質剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は特定のグラフト共重合体からなるポリオレフィン系樹脂用改質剤に関するものである。

近年の高分子化学工業の著しい発展に伴ない数多くの高分子材料が日常生活用品、工業用品、車輛、建材など広範囲にわたって使用されている。中でもポリオレフィン系樹脂は低価格で、かつ、成形性、軽量性、耐油性、耐水・防湿性、物理的・化学的安定性等に優れ、バランスのとれた機械的強度を持つ為、包装材料、日用雑貨、工業用材料、自動車の部品材料や構造材料等の分野に大量に消

費されている。

特に石油危機以降は、製品の高性能・高機能化へのニーズが高まり、高分子材料の分野でもエンジニアリングプラスチックが注目すべき成長性を示すなど需要の動向も変化しつつある。このような状況下、従来の汎用プラスチックの分野でも、市場の多様化する要求に対応する為、様々な方法で改良・改質の努力が重ねられている。

ポリオレフィン系樹脂は、安価で加工性に優れ、またその化学構造に由来する化学的安定性の故に、汎用樹脂として大きな需要がある。反面、その成形物表面に塗装、印刷、接着等の二次加工を施すことが困難であり、また硬質ポリオレフィン系樹脂では低温での衝撃強度が不満足であるなどの欠点を持っている。その他、光や紫外線による劣化の防止や難燃化、帯電防止への要求も根強い。

これらの欠点を改良し、また要求を満たすべく、ポリオレフィン系樹脂の様々な改良努力がなされている。

一般にポリオレフィン系樹脂の持つこれらの欠

点は、次のような方法で改良がなされている。

- I) オレフィンと他の単量体との共重合
- II) ポリオレフィンに対する他の単量体のグラフト重合
- III) ポリオレフィン同志、あるいはポリオレフィンと他の樹脂成分とのポリマーブレンド
- IV) ポリオレフィンと各種充填剤、強化繊維との複合化
- V) ポリオレフィン成形品への他の樹脂成分のコーティングあるいは表面グラフト化
- VI) ポリオレフィン成形品の溶剤、各種薬品による化学的表面処理
- VII) 紫外線、プラズマ、スパッタリングなどによる物理的表面処理及びプラズマ重合
- VIII) 添加剤による樹脂物性又は表面の改質

この中で、共重合によって改質されたポリオレフィンは化学組成が改質前の組成と異なる為に、ポリオレフィン樹脂が本来有している物性のある程度低下させる。また、グラフト重合においては、グラフト化が可能なポリマーが限定される上、技

5

なったりする。

以上述べたように、各方法とも長所と短所を持つため、現在では用途に応じて使い分けられている。

これらのポリオレフィン改質法のうち、樹脂自体の機械的物性の改良においては、ポリマーブレンドによる改質や、無機物、金属との複合化が特に注目されている。一方樹脂表面の性質のみの改質においては、表面移行性のグラフト共重合体を添加する方法が特に興味深い。

ポリマーブレンドによるポリオレフィンの改質では、例えば、ポリプロピレンの衝撃強度向上を目的とした各種エラストマー成分とのブレンドが、昨今特許に検討されており、すでに自動車のパンパー用として開発が進んでいる。

例えばエラストマー成分として、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体（以下EPDMと略称する）を用いるもの（特公昭58-39854号、同58-46138号、特開昭52-45649号、同58-176230号、同58-174426号）、エチ

5

レン-酢酸ビニル共重合体（以下EVAと略称する）を用いるもの（特開昭58-176230号、同58-174426号）などがその例としてあげられる。

この他ポリブチレンテレフタレート（特開昭49-120949号）、ポリアミド（特開昭56-167740号）、シリコン（特公昭57-10144号）などとのブレンドが試みられている。これらの発明では、ブレンド時にエラストマー成分の架橋とグラフト化を同時に行う等の方法で所定の相溶性を達成している。しかし本質的に相溶性を持たない樹脂同志のブレンドでは、ブレンドを構成する少くとも一方のポリマーを変成して相溶性を高めるか、または、両樹脂の界面を強化、接着させる第3成分の添加が必要である。一般にこのような相溶化を達成する為の第3成分（以下相溶化剤と称する）としては、異種のポリマーセグメントを同一分子内に持つブロックポリマーやグラフトポリマーが有効であると言われている。ブロックポリマーは通常アニオン重合で合成でき

4

る。

この他ポリブチレンテレフタレート（特開昭49-120949号）、ポリアミド（特開昭56-167740号）、シリコン（特公昭57-10144号）などとのブレンドが試みられている。

これらの発明では、ブレンド時にエラストマー成分の架橋とグラフト化を同時に行う等の方法で所定の相溶性を達成している。しかし本質的に相溶性を持たない樹脂同志のブレンドでは、ブレンドを構成する少くとも一方のポリマーを変成して相溶性を高めるか、または、両樹脂の界面を強化、接着させる第3成分の添加が必要である。一般にこのような相溶化を達成する為の第3成分（以下相溶化剤と称する）としては、異種のポリマーセグメントを同一分子内に持つブロックポリマーやグラフトポリマーが有効であると言われている。ブロックポリマーは通常アニオン重合で合成でき

6

るが、適正な反応条件を保つことが困難であるし、合成可能なポリマー種が極めて限定される。グラフト重合は通常、過酸化物による連鎖移動法、放射線グラフト法、ポリマー開始剤法等が行われているが、これらの方法は一般にグラフト率が低く、分子量や組成のコントロールが困難な上合成可能なポリマーの種類も限定される。

従って、ポリオレフィンと他種のポリマーをブレンドする際の相溶化剤として使用することのできるブロックポリマー又はグラフトポリマーが、安価かつ容易に、しかも分子構造や組成・分子量などを望み通りに制御しうるように合成できるなら、その技術的、経済的価値は非常に大きい。

また、無機物や金属を充填することによってポリオレフィンの物性例えば寸法安定性、剛性、表面塗装性、接着性等を改良する事はすでに一般化しており、その際の異種材料界面の接着性を向上する為、様々な工夫がなされている。最もしばしば行われる方法は、充填剤を各種の表面処理剤で処理する方法であり、この場合充填剤を低分子量

のポリオレフィンなどのワックス類や飽和高级脂肪酸、飽和高级脂肪酸金属塩、不飽和高级脂肪酸、不飽和高级脂肪酸金属塩、チタネート系カップリング剤、シラン系カップリング剤、各種の界面活性剤等で前処理した後ポリオレフィンと混練りされる。これらの一般的な処理剤による方法では、充填剤の処理工程、更に乾燥工程を要する場合もあり、作業性に問題がある上、複合化された樹脂の物性も不満足な場合が多い。このような一般的な表面処理剤による方法の他、無機粉体や金属粉末存在下でモノマーを重合させて粉体表面をコートしたり、グラフト化する方法や、メカノケミカル反応などが試みられているが、これらは汎用樹脂を工業的規模で製造する目的の場合にはコストの面からも現実性に乏しいと言える。

充填剤の表面処理ではなく、マトリックス樹脂の改質を具体的には極性基の導入によって充填剤との界面を補強しようという試みも盛んである。例えば、ポリプロピレンをガラス繊維と共に溶融混練りする際、無水マレイン酸などの不飽和脂肪酸

7

酸及び過酸化物を微量添加共存させ、ポリプロピレンにグラフトさせることによって無機充填剤表面との密着性を改良するという例がある(特公昭51-10265号)。しかしこの場合にも、グラフト量や混練り条件を最適になるようコントロールすることが困難であるという短所がある。

樹脂の表面だけを選択的に改質したい時には、表面移行性のクシ型グラフト共重合体を微量添加する方法が非常に興味深い(特開昭57-179246号)。この方法では、クシ型グラフト共重合体のアンカーセグメントとしてポリオレフィンに相溶性の良いポリマー種を導入できれば、通常の成形条件下で容易にクシ型グラフト共重合体が表面に濃縮し、樹脂表面に親水性、塗装性、印刷性、接着性、撥水撥油性、耐汚染性等の望ましい性質を付与することができるであろう。この方法をポリオレフィンの改質に応用する際の問題点は、ポリオレフィンに相溶するセグメントをクシ型グラフト共重合体の一成分として導入することが難しいという合成上の問題である。例えば、アニオン重

8

合法によって末端に重合性官能基を持った高分子量単量体、いわゆるマクロモノマーを合成し、このマクロモノマーを他の単量体と共重合することによって構造の明確に規制されたクシ型グラフト共重合体を得ることができる(特公昭53-45358号)が、この方法では合成条件のコントロールが困難である上合成可能なポリマー種が限定される為工業的な実用化は難しい。

また、連鎖移動剤を用いたラジカル重合法によってマクロモノマーを合成する方法(特公昭40-19186号、同40-23350号、同43-11224号、同43-16147号等)では、比較的容易にクシ型グラフト共重合体を得られるものの、やはり、合成可能なポリマー種が限定され、特にポリオレフィンのアンカーセグメントとしてふさわしい非極性のセグメントを導入することが難しいという問題点がある。

従って、ポリオレフィンに相溶するセグメントと、移行して表面に機能を与えるセグメントを同一ポリマー分子内にもつクシ型グラフト共重合体

9

10

が簡便に得られるならば、その応用範囲は非常に大きい。例えば、ポリオレフィン系樹脂表面の塗装性や印刷性、接着性の改良、帯電防止性、親水性、撥水撥油性の付与等は、改良要求が強いにもかかわらず適当な手法が見当らない為、これらの要求を満足させる技術的手法の確立が期待されている。

本発明者らは、上記のような界面及び表面の問題に特に注目してポリオレフィン系樹脂の改質を目的に鋭意研究した結果本発明に至ったものである。即ち本発明は、無水マレイン酸単位を2~20重量%含有する無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂に、該無水マレイン酸単位と反応性の官能基を有する重合体を反応させて得られるグラフト共重合体からなるポリオレフィン系樹脂用改質剤である。

異種ポリマーや異種材料間の界面、及び、高分子材料の表面を改質する場合に、ブロックポリマーやグラフトポリマーが有効である可能性は以前から指摘されていた。にもかかわらず、これら改質剤の製造や、樹脂の改質手法等の面で問題点が

11

時目的に応じて変化せしめる為である。このような分子構造を設計する上での多様性、柔軟性、容易性がそれが本発明の長所である。

本発明における無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂は、オレフィン単位を主体とするポリオレフィン系樹脂の無水マレイン酸変性物で、無水マレイン酸単位を2~20重量%含有するものであって、オレフィン単位を主体とするポリオレフィン系樹脂としては例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレンとエチレンのランダム又はブロック共重合体、プロピレンと炭素数が多くとも12個の他の α -オレフィンとのランダム又はブロック共重合体、プロピレン-エチレン-ジエンモノマー3元共重合体、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブレン、クロロブレン、エチレン-酢ビ共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体等が使用できるが、好ましくは、ポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレ

13

あり、統一した原理による技術的手法の確立には至っていない。特にポリオレフィンの場合には主に合成面での問題から、未解決の状態であった。即ち従来技術によるブロックポリマーやグラフトポリマーは、製造コストの面から非現実的であったり、また分子構造の規制が困難である為改質効果が不十分であったりした。本発明の優位性は、特殊な方法で合成し、構造の明確に規定されたグラフト共重合体が、この未解決の問題を一挙に解決し、ポリオレフィンの様々な改良・改質を可能とした点にある。即ち、2種類以上のポリマーのポリマーブレンドにおける相溶化剤として、また無機物や金属充填剤の表面処理剤として、樹脂成形品やフィルムの表面改質剤として、その他異種材料の界面や表面での親和性の欠如が原因となる材料設計上のトラブルに対して本発明のグラフト共重合体による改質法を適用することができ、大きな効果を発揮する。このような要求の多様性に柔軟に対応できる理由は、本発明で用いるグラフト共重合体の枝成分が、プレポリマーの種類を随

12

ンとエチレンのランダム又はブロック共重合体、プロピレンと炭素数が多くとも12個の他の α -オレフィンとのランダム又はブロック共重合体、プロピレン-エチレン-ジエンモノマー3元共重合体が用いられ、更に好ましくはポリプロピレンが用いられる。これらのポリオレフィン系樹脂は1種又は2種以上の混合物を使用することができる。

また、本発明において用いられる無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂は、ポリオレフィン系樹脂と無水マレイン酸とを有機過酸化物の存在下で反応させることによって得ることができる。有機過酸化物は、一般にラジカル重合における開始剤及び重合体の架橋剤として使われているものであり、その種類は特に制限されないが、1分間の半減期が100℃以上のものが好ましい。1分間の半減期が100℃未満のものでは、その取り扱いが難しく使用した効果もあまり認められない為望ましくない。好ましい有機過酸化物の代表例としては、1,1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ

14

ー3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのごと
きケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシドの
ごとくシアシルパーオキシド、2, 5-ジメチ
ルヘキサノ-2, 5-ハイドロパーオキシドの
ごとくハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキ
シドのごとくジアシルパーオキシド、2, 5-ジ
メチル-2, 5-ジベンゾイルパーオキシヘキサ
ンのごとくパーオキシエステル等があげられる。

本発明における無水マレイン酸変性ポリオレフ
ィン系樹脂の製造法としては、種々の公知の方法、
例えば溶液法、懸濁法、溶融法等のいずれの製造
法も採用することができる。

これらのうち、溶液法によって無水マレイン酸
変性ポリオレフィン系樹脂を製造する場合、無極
性有機溶媒中にポリオレフィン系樹脂と無水マレ
ィン酸を投入し、さらにラジカル開始剤を添加し
て高温にて加熱することによって、目的物を得る
ことができる。この際使われる無極性有機溶媒と
しては、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエ
ン、キシレン、クロルベンゼン及びテトラクロル

エタン等があげられる。また反応温度は、使用す
るポリオレフィンが溶解する温度であり、一般に
は110～160℃が好ましい。

また、懸濁法によって無水マレイン酸変性ポリ
オレフィン系樹脂を製造する場合、極性溶媒中に
ポリオレフィン系樹脂と無水マレイン酸を投入し、
さらに前記のラジカル開始剤を添加して高压下で
100℃以上の温度において反応させることによ
って得られる。

さらに、溶融法によって無水マレイン酸変性ポ
リオレフィン系樹脂を製造する場合、一般の合成
樹脂の分野において使用されている溶融混練機、
例えば押出機を用いて、ポリオレフィン系樹脂、
無水マレイン酸および前記のラジカル開始剤を溶
融混練しながら反応させることによって得ること
ができる。この際の混練温度は、使用されるポリ
オレフィン系樹脂の融点以上ないし300℃以下
の温度範囲が好ましい。

本発明における無水マレイン酸変性ポリオレフ
ィン系樹脂中の無水マレイン酸単位の割合は、2

15

～20重量%であり、4～15重量%が好ましい。
無水マレイン酸単位の割合が20重量%未満である
と、プレポリマーとの反応が難しくなりグラフト
共重合体の生成が困難となる。また、無水マレ
ィン酸単位の割合が20重量%を超えると、ポリオ
レフィン系樹脂に対する相溶性が低下し、またプ
レポリマーと反応させて得たグラフト共重合体の、
ポリオレフィン系樹脂に対する改質効果が低下し
たり、悪影響を及ぼしたりする。

本発明における無水マレイン酸単位と反応性の
官能基を有する重合体とは、高分子鎖の両末端又
は片末端に無水マレイン酸単位と反応性の官能基
を有する比較的分子量のポリマーあるいはオリ
ゴマーを意味する（以下これをプレポリマーと称
する）。好ましい末端官能基としては、ヒドロキ
シル基、アミノ基、カルボキシル基、ジヒドロキ
シル基、ジアミノ基、ジカルボキシル基、エポキ
シ基等が挙げられ、更に好ましくはヒドロキシル
基、アミノ基があげられる。

本発明におけるプレポリマーの末端官能基は、

16

両末端にあっても良いし片末端のみでも良いが、
片末端のみに官能基を持つプレポリマーが好まし
い。

上記無水マレイン酸単位と反応性とは、無水マ
レイン酸単位が有するカルボン酸無水物基又はカ
ルボキシル基が反応に寄与することをいう。

本発明におけるプレポリマーを製造するための
原料としては、目的に応じて適宜に選ぶことがで
き、例えばアルキル（メタ）アクリレート、パー
フルオロアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）
アクリル酸、スチレン、スチレン置換体、酢酸ビ
ニルのごとき有機酸のビニルエステル、アクリロ
ニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリオ
キシエチレンメタクリレート等が単独あるいは共
重合という形で用いられ、更には、ポリエステル、
ポリアミド、ポリウレタン、ポリオキシメチレン、
ポリオキシエチレン、ポリジメチルシロキサン等
の重合体、重付加、開環重合タイプのポリマーも
使用できる。好適には、ポリアルキル（メタ）ア
クリレート、パーフルオロアルキル（メタ）ア

17

18

リレート、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリステレン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ(ポリオキシエチレンメタクリレート)が用いられ、更に好適にはポリアルキル(メタ)アクリレート、ポリパーフロアルキル(メタ)アクリレート、ポリステレンが用いられる。

ただし、これらの原料は、単独で重合させてもよいし、2成分以上を共重合させてもよい。

本発明におけるブレポリマーの分子量は、数平均分子量で500～20,000が好ましく、1,000～15,000がさらに好ましい。数平均分子量が500未満では、セグメントの高分子的性質が弱くグラフト共重合体の改質効果が十分でなく、数平均分子量が20,000を越えると無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂との反応が困難となり、得られるグラフト共重合体中に多量の未反応ホモポリマーが残存しやすい。

上記数平均分子量は例えばゲルパーミエーションクロマトグラフ(以下GPCと略称する)で測

19

ロキシル基を持つブレポリマーの場合にはメルカプトエタノールが、末端にアミノ基を持つブレポリマーの場合には2-アミノエタントールが用いられる。

本発明における、グラフト共重合体の製造は、上記の無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂と、ブレポリマーを共通溶媒に溶解し、適当な触媒を添加した後加熱・昇温することによって容易に行うことができる。例えば、幹にポリプロピレン、枝にPMMAの各セグメントを持つグラフト共重合体を製造する場合には、無水マレイン酸単位2～20重量%で変性されたポリプロピレンと、片末端ヒドロキシ基のPMMAブレポリマーをキシレン又はモノクロルベンゼンに溶解させ、触媒としてトリプロピルアミンを数%添加し、反応液を数時間還流させれば目的物が得られる。

この際、使用目的によって、得られるグラフトポリマー分子中のカルボン酸無水物基やカルボキシ基が障害となる場合は、低分子化合物による化学的処理によりこれらの官能基を封鎖すること

定することができる。

本発明におけるブレポリマーの製造法としては、ラジカル重合法、イオン重合法、重縮合法、重付加法等いずれも採用される。例えば、ラジカル重合法によって末端にヒドロキシ基を有するポリメチルメタクリレート(以下PMMAと称する)のブレポリマーを合成する場合には、メチルメタクリレート(以下MMAと称する)、溶媒、アゾビスイソブチロニトリル(以下AIBNと称する)等の重合開始剤及びメルカプトエタノールを反応容器に仕込み、反応温度まで加熱して数時間重合させればよい。他のラジカル重合性モノマーを使用する場合にも、同様にして片末端に官能基を持つブレポリマーを容易に得ることができる。重合開始剤はアゾ系のものが好ましく、使用するモノマーの重合反応性に応じて、適当な分解温度を持つ開始剤を選択するのがよい。連鎖移動剤は、目的とする末端官能基の種類によって適宜選択する。通常は連鎖移動定数の関係から、メルカプトン系の連鎖移動剤が好適である。例えば、末端にヒド

20

もできる。

PMMA以外の枝を持つグラフト共重合体も、ブレポリマーの構成モノマーの種類を変えることによって容易に製造できる。

また、本発明においてグラフトポリマーの原料として使用する無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂の無水マレイン酸は、一部分解してマレイン酸になっていてもかまわない。

ブレポリマーとして両末端に官能基を持つものを使用する際には、過度に架橋反応が起こらない程度に反応率を制御する必要がある。ただし、ポリオレフィン系樹脂に対する相溶性が保たれるならば、若干の架橋構造の生成も許される。

本発明におけるグラフト共重合体を製造する際の、無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂/ブレポリマーの好ましい比率は、重量比で95/5～5/95であり、更に好ましくは、80/20～20/80である。無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂の割合が95重量%を超えると、機能付与セグメントの比率が小さすぎ、大きな改

21

22

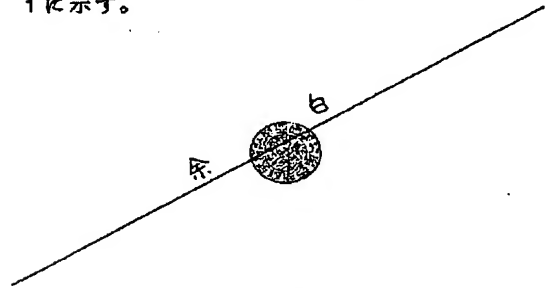
質効果は期待できない。また、その割合が5重量%未満では、ポリオレフィンに相溶しアンカー効果を発揮するセグメントが少なすぎ、大きな改質効果は期待できない。

以上に説明したように、ポリオレフィン系樹脂を幹セグメントするグラフト共重合体は容易に合成でき、目的に応じた分子構造の枝セグメントを選択できる上、分子構造例えば、枝セグメントの分子量、枝セグメントの長さ、全体の分子量、共重合組成等が比較的容易に調節しうる。この為、以下に述べるポリオレフィン系樹脂の様々な改質に対応した分子設計が可能となるのである。

本発明にいう改質の対象となるポリオレフィン系樹脂とは、高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー3元共重合体(以下EPDMと略す)、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸(エステル)共重合体等の単独重合体や共重合体

塩素化ポリプロピレン、クロルスルホン化ポリエチレン等の置換ポリオレフィン類に適用することができ、さらにポリオレフィン系樹脂同志及びポリオレフィン系樹脂と他の樹脂の混合物にも適用できる。本発明における上記ポリオレフィン系樹脂は、これらのポリオレフィンを主体とする混合物でもよい。

グラフト共重合体を、ポリマーブレンドの相溶化剤として使用する場合、ポリオレフィン系樹脂とブレンドする樹脂あるいはエラストマーと相溶性の良いブレポリマーをグラフト共重合体の枝セグメントの原料とすればよい。ブレンドする樹脂と対応するブレポリマーの組合せ公知の例を表1に示す。



23

表 1

| ポリオレフィン系樹脂と ブレンドするポリマー | 対応するブレポリマー | |
|---------------------------|------------|------------------------|
| | ポリマー骨格 | 末端官能基 |
| PVC | PMMA, AS | ヒドロキシ ル基、アミノ 基など |
| PMMA | PMMA | |
| PS | PS | |
| ABS, AS, MBS, AES | AS | |
| PBT, PET | PCL | |
| PC | AS | |
| PPE | PS | |

(表の略号) PVC: ポリ塩化ビニル、PS: ポリスチレン、ABS: アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン3元グラフト共重合体、AS: アクリロニトリル-スチレン共重合体、MBS: MMA-ブタジエン-スチレン3元グラフト共重合体、AES: アクリロニトリル-EPDM-スチレン3元共重合体、PBT: ポリブチレンテレフタレート、PET: ポリエチレンテレフタレート、PC: ポリカーボネート、PPE: ポリフェニレンエーテル、PCL: ポリ(ε-カプロラクトン)

25

24

ブレンド法としては、通常の方法例えばオープンロール、パンパリーミキサー、エクストルーダー、ニーダー等を使用したブレンド法が採用される。

また、グラフト共重合体をポリオレフィン系樹脂の表面改質剤として使用する場合、表面に機能を付与するセグメントを共重合体の枝セグメントに用いればよい。例えば、表面に撥水・撥油性や耐汚染性を与えたい場合には、パーフロアルキル(メタ)アクリレートブレポリマーをグラフト共重合体の原料とすればよく、表面に親水性、耐電防止性等を付与したい場合には、ポリエチレングリコール等の親水性のセグメントを構造中に含むブレポリマーを用いればよい。ポリオレフィン成形品の表面を改質する為には、各々の目的に適したグラフト共重合体をポリオレフィン系樹脂に均一に溶解させた後、表面に移行させる条件を設定する必要がある。例えばフッ素系グラフト共重合体を添加して表面を撥水、撥油性にしたい場合には、成形時に、テフロンや空気等の疎水性界

26

囲気に接触させる必要があり、親水性グラフト共重合体を添加して表面に親水性、帯電防止性を付与したい場合には、成形時に、金属やガラス等の親水性界面に接触させる必要がある。このような成形時の条件を適確に調節しさえすれば、効果的にポリマー表面を改質することができ、しかも従来の添加剤にありがちな表面からの脱離も起らない為永続的な効果が保たれる。

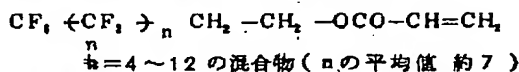
本発明の改質剤は、構造の規制されたグラフトポリマーからなるものであって、ポリオレフィン系樹脂の材料間の界面又はその表面を容易に改質即ち撥水、撥油性、親水性、帯電防止性等の性質を向上させることができ、ポリオレフィン系樹脂を用いたポリマーブレンドにおける相溶化、ポリオレフィン系樹脂の表面処理、樹脂成形品やフィルム表面改質等の用途に利用でき、工業的価値が高い。

次に本発明をより具体的に説明する為、参考例、実施例及び比較例を掲げる。

なお各例における部は重量部を表わし、多は重

27

量を表わす。
口を備えたガラスフラスコに、ベンゾトリフルオライド100部、下に示す構造式を持つフルオロアルキルアクリレート50部、メルカプトエタノール195部、AIBN1部を仕込み、N₂導入下に80℃で4時間かけて重合させた。



この溶液を10倍量のメタノール中に投入して沈澱させ、50℃で減圧乾燥して、末端ヒドロキシ基を有するフルオロアクリレートプレポリマー318部を得た。

参考例3 プロピレンMMAグラフトポリマーの合成

攪拌機、還流冷却器、温度計、H管及びN₂ガス吹込口を備えたガラスフラスコに、参考例1で合成したMMAプレポリマー50部及びクロルベンゼン150部を仕込み、加熱・還流により脱水した。

その後、無水マレイン化ポリプロピレン(三井東圧化学調製、分子量3~5万で無水マレイン酸

量多を表わす。

参考例1 メチルメタクリレートプレポリマーの合成

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及びN₂ガス吹込口を備えれガラスフラスコに、アセトン160部、トルエン660部の混合溶液を仕込み、N₂導入還流下に、開始剤アゾビスシアノ吉草酸5部、メチルメタクリレート(以下MMAと略す)500部、連鎖移動剤としてメルカプトエタノール39部の混合溶液を6時間連続的に滴下して重合を行った。更にその後2時間加熱して重合を終了した。

反応液を10倍量のn-ヘキサンに投入して沈澱させた後、80℃で減圧乾燥を行ない、MMAプレポリマー480部を得た。GPCによるポリスチレン換算分子量は、10,000(数平均)及び18,000(重量平均)であった。

参考例2 フルオロアルキルアクリレートプレポリマーの合成

攪拌機、還流冷却器、温度計及びN₂ガス吹込

28

口を備えたガラスフラスコに、ベンゾトリフルオライド100部、下に示す構造式を持つフルオロアルキルアクリレート50部、メルカプトエタノール195部、AIBN1部を仕込み、N₂導入下に80℃で4時間かけて重合させた。

参考例4 プロピレンフルオロアクリレートグラフトポリマーの合成

攪拌機、還流冷却器、温度計を備えたガラスフラスコに、無水マレイン化ポリプロピレン(参考例3で用いたもの)5部、クロルベンゼン15部を仕込み、加熱昇温して溶解させた後、参考例2で合成したフルオロアクリレートプレポリマー5部及びベンゾトリフルオリド10部の混合溶液を加え、更にトリプロピルアミン0.7部を添加した。この反応液を更に加熱し、還流下で4時間反応させ、減圧乾燥して、プロピレンフルオロアクリレートグラフトポリマーの固型物9.38部を得た。

実施例1 ポリプロピレン/ポリ塩化ビニル系ブレンド

30

29

ポリプロピレン（三井石油化学工業製商品名三井石油化学ポリプロJ700）とポリ塩化ビニル（東亜合成化学工業製商品名アロンPVCTS700に安定剤、滑剤を配合したコンパウンド）を、参考例3で製造したグラフトポリマーと共に押出機でブレンドした。ブレンド温度は170～220℃であった。ブレンド物から作成した試験片を引張試験（引張速度1mm/min）に供した。結果を表2に示す。

比較例1

ブレンド時にグラフトポリマーを添加しない事以外は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

実施例2 エチレン-エチルアクリレート共重合体／ポリ塩化ビニル系ブレンド

エチレン-エチルアクリレート共重合体（日本ユニカー製商品名NUC6570、エチルアクリレート含量約20%）とポリ塩化ビニル（実施例1で使用したもの）を、参考例3で製造したグラフトポリマーと共に押出機でブレンドした。ブ

レンド温度は170～220℃であった。ブレンド物から作成した試験片を引張試験（引張速度10mm/min）に供した。その結果を表3に示す。

比較例2

ブレンド時にグラフトポリマーを添加しない事以外は実施例2と同様に行った。結果を表3に示す。

実施例3 塩ビ-ウレタングラフト共重合体／EPDM系ブレンド

塩化ビニル-ウレタングラフト共重合体（東亜合成化学工業製商品名アロンNP-3000に安定剤、滑剤を配合したコンパウンド）とEPDM（日本合成ゴム製商品名EP-24）を、参考例3で製造したグラフトポリマーと共に押出機でブレンドした。ブレンド温度は160～200℃であった。ブレンド物から作成した試験片を引張試験（引張速度100mm/min）に供した。結果を表4に示す。

比較例3

ブレンド時にグラフトポリマーを添加しない事

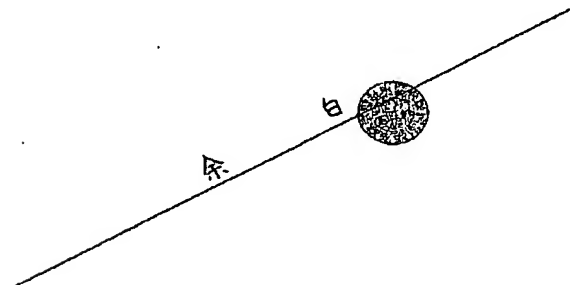
31

以外は実施例3と同様に行った。結果を表4に示す。

実施例4 ポリプロピレン表面の撥水・撥油化

ポリプロピレン（実施例1で使用したもの）と、参考例4で製造したグラフトポリマーと共に押出機でブレンド（ブレンド温度180～240℃）した後、粉砕した。このものを熱プレス機でプレス（170℃、5分）し、テストピースとした。この際、片側のプレス面にテフロンシートをはさみ、テフロン接触面とした。こうして作成したテストピースのテフロン接触面及び金型（クロムメッキ）面の対水及び対ⁿヘキサン接触角をゴニオメータによって測定した。その結果を表5に示す。

32



33

表 2

| | ブ レ ン ド 組 成 | | | | 引 張 試 験 | |
|-------|-------------|---------|---------|----|----------------------------|---------|
| | ポリプロピレン | ポリ塩化ビニル | 相 溶 化 剤 | | 引張強さ (kg/cm ²) | 伸び率 (%) |
| 実施例 1 | 50 | 50 | 参考例 3 | 10 | 255 | 7 |
| 比較例 1 | 50 | 50 | — | — | 150 | 7 |

表 3

| | ブ レ ン ド 組 成 | | | | 引 張 試 験 | |
|-------|--------------------|---------|---------|---|----------------------------|---------|
| | エチレン-メチルアクリレート共重合体 | ポリ塩化ビニル | 相 溶 化 剤 | | 引張強さ (kg/cm ²) | 伸び率 (%) |
| 実施例 2 | 30 | 70 | 参考例 3 | 3 | 135 | 18 |
| 比較例 2 | 30 | 70 | — | — | 84 | 9 |

表 4

| | ブ レ ン ド 組 成 | | | | 引 張 試 験 | |
|-------|----------------------|------|---------|---|----------------------------|---------|
| | 塩化ビニル-クロレンジオキシラン共重合体 | EPDM | 相 溶 化 剤 | | 引張強さ (kg/cm ²) | 伸び率 (%) |
| 実施例 3 | 70 | 30 | 参考例 3 | 3 | 38 | 85 |
| 比較例 3 | 70 | 30 | — | — | 19 | 40 |

表 5

| | ブ レ ン ド 組 成 | | | | 対水接触角 (°) | | 対デカン接触角 (°) | |
|-------|-------------|-------|---|--|-----------|-----|-------------|-----|
| | ポリプロピレン | 表面改質剤 | | | テフロン面 | 金属面 | テフロン面 | 金属面 |
| 実施例 4 | 100 | 参考例 4 | 1 | | 120 | 80 | 31 | 46 |
| 比較例 4 | 100 | — | — | | 92 | 91 | 10 | 10 |

34

上記表 2～5 からわかるように実施例 1～3 ではポリオレフィンと他のポリマーとのブレンドにおいて相溶性のよいことがわかり、実施例 4 ではポリオレフィンの表面改質が十分なされていることがわかる。

特許出願人

東亜合成化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.